

Hydroxy Propyl Methyl Cellulose의 자연발화에 관한 연구 A Study on Spontaneous Ignition of Hydroxy Propyl Methyl Cellulose

최재욱[†] · 목연수 · 하동명*

Choi, Jae-Wook[†] · Mok, Yun-Soo · Ha, Dong-Myeong*

부경대학교 안전공학과
*세명대학교 안전공학과

(2001. 09. 03. 접수/2001. 10. 09. 채택)

요 약

HPMC의 자연발화는 일정한 주위온도에서 자연발화의 연구와 Godbret-Greenwald가 고안한 전기로에서 운상상태의 최소발화온도를 구하였으며, 시료를 용기에 충전했을 경우 용기의 크기가 클수록 발화한계 온도는 낮아졌으며, 결보기활성화에너지는 Frank-Kamenetskii의 열발화이론으로부터 계산하였고, 운상상태의 발화온도는 21%의 산소농도하에서 최소발화온도를 구하였으며, 산소농도 변화의 실험결과 산소농도 10%에서 발화되지 않았으며 한계산소농도를 구할 수 있었다.

ABSTRACT

The spontaneous ignition of hydroxypropyl methyl cellulose(HPMC) was investigated at constant ambient temperature in the oven and minimum ignition temperature of dust clouds with Godbret-Creenwald Furnace respectively. In the experiments of the vessel filled with sample, the larger the vessel was the lower the spontaneous ignition temperature and ambient temperature was calculated from the Frank-Kamenetskii thermal ignition theory. The minimum ignition temperature for the dust cloud state was found under 21% oxygen concentration. At the experiment with the change of oxygen concentration, HPMC was not ignite at 10% O₂ and so the limiting oxygen concentration was obtained at 10%.

Keywords : Spontaneous ignition, Ambient temperature, Minimum ignition temperature, Frank-Kamenetskii thermal ignition theory

1. 서 론

화학공업의 발달과 새로운 화학물질의 기술개발로 인해 원료 및 제품을 분체로 취급하는 공정이 많아짐과 동시에 취급량의 증대, 공정의 연속화, 제품의 정밀화로 분진폭발의 잠재 위험성이 존재할 뿐 아니라 자연발화로 인한 화재의 위험성이 더욱 높아지게 되었다.

더욱이 새로운 분체를 저장·취급하고 있는 공정이 증가하고 있으므로 스파크와 같은 착화원이 존재하지 않는 상황에서 자연발화를 일으킬 잠재적 위험성이 있기 때문에 물질에 대한 관리의 소홀로 인하여 큰 피해

를 초래할 수 있다.

자연발화라 함은 외부에서의 착화원이 없이 공기중의 상온에서 자연적으로 발화하거나 가연성기체 또는 공기를 포함하는 고체, 분체 등을 외부에서 가열하게 되면 혼합계 내의 화학반응에 의해서 발생하는 열이 내부에 축적되게 되고, 이로 인하여 내부온도를 상승시켜 그 열이 장기간 축적되어 마침내 발화점에 도달하여 연소를 일으키는 현상이다. 또한 외부에서 가열하는 경우에도 발화점에 도달하는 과정이 주로 반응열의 축적에 의한 때에는 자연발화에 포함시키는 것이 보통이다. 그러므로 자연발화의 특징은 열축적 과정에 있기 때문에 내부에서의 발열속도와 외부로의 방열 속도의 평형에 문제가 된다.¹⁾

[†] E-mail: jwchoi@pknu.ac.kr

이러한 자연발화에 관한 연구로서 Takeda와 Akita²⁾는 주위온도가 일정할 때 산소화산에 따른 자연발화에 미치는 영향에 대해 연구를 하였고, Sagaguchi와 Uehara³⁾가 주위온도변화에 의한 분말활성탄의 자연발화에 관한 연구를 행하였다. 또한 Choi 등⁴⁾은 도장작업 후 발생하는 도장폐기물질에 대한 자연발화의 연구를 행하였다.

그러나 현재 생산되는 물질이나 상용화되어 있는 여러 가연성 분체의 제품에 대해서 자연발화에 대한 자료가 거의 없는 실정으로 자연발화 위험성에 대한 연구가 필요하다. 따라서 본 연구는 우리나라의 S기업에서 생산하고 있는 hydroxypropyl methyl cellulose(이하 HPMC)는 순도가 낮은 공업적 제품은 접착제의 원료로 사용되고 있으며, 높은 순도의 제품은 식품의 첨가제와 화장품의 원료로 사용되고 있다. 이들 원료로 생산되는 HPMC를 사용하여 일정한 온도에서의 자연발화에 대한 발화한계온도와 겔보기활성화 에너지를 구하고자 하였으며, 일반적으로 분진은 주위의 기체 난류현상 및 산소량의 영향을 많이 받기 때문에 산소농도 변화와 분진의 분산량에 따른 운상발화온도를 구하여 HPMC에 대한 화재, 폭발 예방에 대한 기초 자료를 조사하고자 하였다.

2. 이 론

2.1 열발화이론⁵⁾

열발화이론은 발열반응에 의해서 생성된 열과 반응 영역에서 전도, 대류 및 복사에 의해 방산되는 열에 대한 평형의 문제를 취급하는 이론으로, 발화현상은 계내에서의 발열속도와 계 외로의 방열 속도의 평형의 문제로 생각하여 발화가 일어나는 한계조건을 수학적으로 도입한 이론이다.

따라서 발화라고 하는 현상은 기본적으로 미연소 상태에서 연소라고 하는 일종의 정상상태로 불연속적으로 전이하는 현상으로 전이가 일어나기 위해서는 물질과 에너지에 관한 특정조건이 만족되어야 한다. 즉 물질조건으로는 연소한계, 에너지조건으로는 발화온도와 발화에너지가 편리한 지표로서 사용되고 있다. 따라서 고체의 자연발화에 대한 지표인 겔보기 활성화에너지를 구하기 위해서 Frank-Kamenetskii의 열발화 이론을 적용하였다.

2.2 겔보기활성화에너지

시료용기의 크기 변화에 따라서 구한 발화한계온도와 Frank-Kamenetskii Parameter의 식을 식 (1)로 나

타낼 수 있다.

$$\delta_c \equiv \frac{E Q a^2 A_0 \exp^{-E/RT_0}}{K R T_0^2} \quad (1)$$

식 (1)을 정리하면 식 (2)로 된다.

$$\ln \frac{\delta_c T_c^2}{a^2} = -\frac{E}{R T_c} + \ln \frac{Q A_0 E}{K R} \quad (2)$$

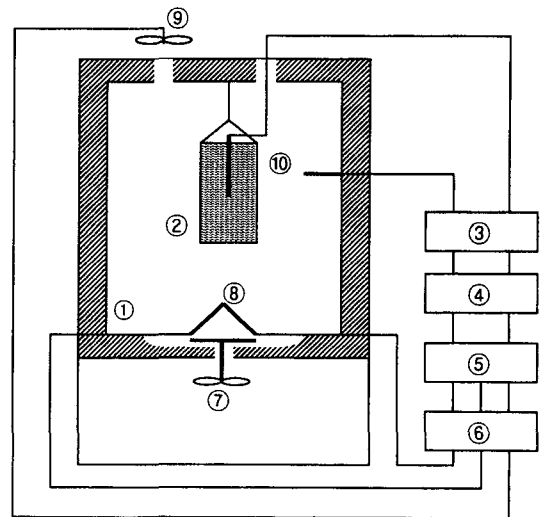
식 (2)에서 $\ln \frac{Q A_0 E}{K R}$ 와 $\frac{E}{R}$ 는 언제나 상수가 되므로, $\ln \frac{\delta_c T_c^2}{a^2}$ 을 $\frac{1}{T_c}$ 에 대하여 도시하면 한 개의 직선으로 나타낼 수 있으며, 이 결과를 최소자승법으로 정리하면 기울기인 E/R로부터 겔보기 활성화에너지를 계산할 수 있다.

3. 실험장치 및 시험방법

3.1 실험장치

3.1.1 자연발화실험장치

본 연구에 사용한 실험장치는 Fig. 1과 같으며, 시료용기, 항온조, 온도제어장치, 열전대, 기록계로 구성되어 있다. 시료용기는 300 mesh의 스테인레스 망으로 앞면과 뒷면을 일차원 방향으로 열 전달이 되게 하였



① Electric furnace ② Sample ③ Cold junction
④ Program controller ⑤ Temperature recorder
⑥ Relay switch ⑦ Sirocco fan ⑧ Heater
⑨ Fan ⑩ Chromel-Alumelthermocouple

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

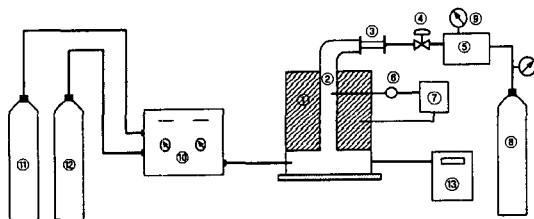
으며, 다른 부분은 약 1 cm의 석면판으로 단열시켜 무한 평판의 구조로 제작하였고, 시료용기의 크기는 20 cm×20 cm×7 cm(가로×세로×두께), 20 cm×20 cm×5 cm, 20 cm×20 cm×3 cm로 그 크기를 달리하여 시료의 두께에 따른 자연발화온도의 변화를 알 수 있도록 만들었다. 항온조는 내용적이 90 l(45 cm×45 cm×45 cm)의 열풍 순환식으로 내부의 온도분포를 일정하게 유지하기 위하여 sirocco fan을 부착하여 내부공기를 강제 순환시켰으며, 항온조의 가열히터는 1200°C까지 온도를 상승시킬 수 있는 히터 2개(1000W)를 설치하여 사용하였다.

온도제어장치는 Konic제 EC-5600으로 프로그램의 설정에 의해 주위온도를 제어하는 방식으로 냉접점을 거친 보정된 온도를 제어할 수 있도록 하여 설정온도와 비교하고, 그 차이에 의해 전류치를 제어한다. 열전대는 2조의 Chromel-Alumel 열전대로서 직경은 0.35 mm이고, 주위온도의 제어 및 측정용과 시료의 중심온도 측정용으로 사용하였으며, 전자는 시료용기와 항온조의 벽면중심부에 설치하고, 후자는 시료용기의 중심에 설치하였다. 온도기록장치는 Yokogawa제 pen type 기록계로서 설정온도와 시료중심부의 온도를 연속적으로 기록하도록 되어있다.

3.1.2 운상발화실험장치

본진이 유동중의 상태에 있을 때 발생하는 발화의 현상을 파악하기 위하여 사용한 실험장치는 Godbet-Greenwald furnace⁹⁾를 개량한 것으로 그 구성도는 Fig. 2와 같으며, 전기로, 연소관(석영관), 압축공기(산소/질소 혼합물)공급부, 온도제어장치로 구성되어 있다.

전기로는 42 cm×30 cm로 제작된 KT type의 4 kw



- | | |
|--|---------------------------------------|
| ① Electric furnace | ② Combustion tube |
| ③ Sample tube | ④ Solenoid valve |
| ⑤ O ₂ /N ₂ chamber | ⑥ Temperature sensor |
| ⑦ Heater controller | ⑧ O ₂ /N ₂ tank |
| ⑨ Pressure regulator | ⑩ O.I. indicator |
| ⑪ Nitrogen bombe | ⑫ Oxygen bombe |
| ⑬ O ₂ analyzer | |

Fig. 2. Experimental apparatus for furnace of autoignition (at Godbet-Greenwald).

용량으로 최고 1000°C까지 올릴 수 있으며, 내경 4 cm×길이 26 cm의 석영관을 전기로 중심부에 설치하고, 석영관의 중심부에 내경 1.6 mm의 열전대를 삽입하여 관 내부의 온도를 측정하였다. 온도조절은 PID조절기로 행하였으며, 전기로 온도와 석영관내부의 온도가 동일하도록 하여 실험을 행하였다.

3.2 실험방법

3.2.1 자연발화

자연발화 실험장치의 온도제어 프로그램을 미리 설정하여 소정의 온도로 가열된 항온조의 중심에 HPMC 물질을 충전한 시료용기를 장치내에 걸고, 열전대를 시료용기의 중심부 및 시료용기와 벽면과의 공간 중앙부에 같은 높이가 되도록 설치한다. 시료용기를 실험장치에 넣은 후 시료의 중심온도 변화를 관찰하여 중심온도가 설정온도 보다 급격하게 상승하였을 때 [발화]로 판정하였으며, 중심온도의 최대치를 확인하고 시료의 중심온도가 설정온도 부근에 도달하게 되면 실험을 중지하였다. 또한 시료의 중심온도가 설정온도와 동일하게 소용기가 20시간, 중용기가 28시간, 대용기는 38시간 지속적으로 유지되었을 경우 [비발화]로 판정하고 실험을 중지하였다. 동일한 조건으로 실험을 반복하여 시료가 발화한 최저온도와 발화하지 않았던 최고온도와의 차이가 1°C일 때 실험을 종료하고, 양자의 평균온도를 발화한계온도로 하였다.

3.2.2 운상발화

실험은 온도제어장치에 의해 연소관 내부를 소정의 온도로 유지하고, 실험하고자하는 산소농도로 석영관 내부를 수회 치환한 다음 시료관 내부에 시료를 충전하여 연결한 후 산소-질소 혼합가스를 조정된 압력으로 연소관 내부에 분출시킨다. 이 때 연소관 하부에서 시료가 연소하여 화염이 분출하게 되면 발화로 판정하고, 화염이 분출하지 않을 경우에는 비발화로 판정하여 시험관 내부의 잔류분진을 제거한 후 반복실험을 행한다.

4. 결과 및 고찰

4.1 자연발화온도

메셀로스를 사용하여 자연발화의 실험을 위하여 항온조의 온도와 시료내부의 온도 변화를 알기 위하여 Chromel-Alumel 열전대로서 시료중심의 온도를 기록계에 기록하였다. 실험을 행하였던 각 시료용기에 있어서의 실험 결과로부터 구한 발화한계온도를 Table 1에 나타내었으며, 용기의 크기가 커짐에 따라 발화한계온

Table 1. Relation between critical spontaneous ignition temperature and thickness in each sample vessel

a[m]	T _c [K]	δ _c	$\ln\left(\frac{\delta_c T_c^2}{a^2}\right)$	$\frac{1}{T_c} \times 10^3 [K^{-1}]$
1.5×10 ⁻²	472.66	0.878	20.5861	2.1157
2.5×10 ⁻²	461.66		19.5173	2.1661
3.5×10 ⁻²	453.66		18.8094	2.2043

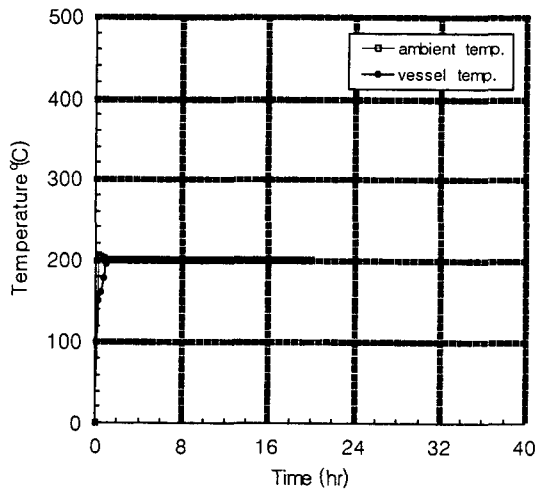


Fig. 3. Relation between time and temperature (vessel thickness : 3 cm, non-ignition temperature : 199°C).

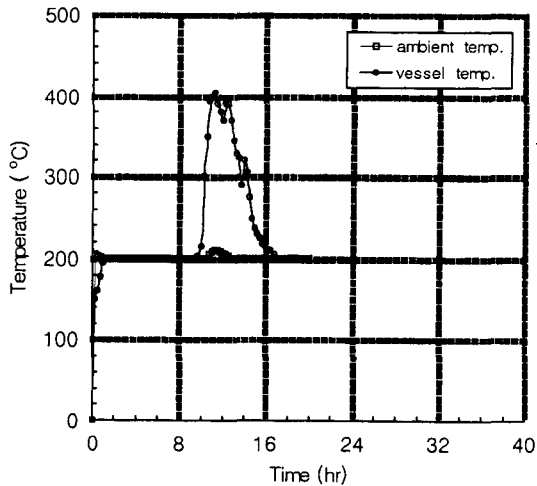


Fig. 4. Relation between time and temperature (vessel thickness : 3 cm, spontaneous ignition temperature : 200°C).

도가 낮아지는 경향을 나타내었다. 이것은 시료의 두께가 두꺼울수록 열의 축적이 용이하여 방열이 나쁘기 때문이라고 생각된다.

Fig. 3과 4는 실험을 행한 시료용기의 크기가 소용기(20 cm×20 cm×3 cm)일 때 비발화와 발화에 대한 결과를 나타내었으며, Fig. 3은 199°C에서 실험을 행한 것으로서 시간이 경과됨에 따라 온도가 서서히 상승하여 주위온도와 동일한 온도로 유지되어 발화가 되지 않았으나, Fig. 4는 설정온도를 200°C로 일정하게 하고 시료용기를 실험장치에 넣은 후 실험을 시작한 시간부터 온도가 서서히 상승하다가 10시간이 지남에 따라 급격하게 상승하여 발화가 일어나고 11시간 25분 정도에서 405°C의 최고발화 온도를 기록하였으며, 주위 온도도 10시간 30분이 지남에 따라 설정온도 보다 높게 나타났다. 이것은 발화의 영향으로 시료용기내의 온도가 높기 때문에 항온조의 주위온도가 상승하고 있다. 따라서 소용기에서 실험을 행하여 구한 발화한계 온도는 199.5°C이었다.

Fig. 5와 6은 중용기(20 cm×20 cm×5 cm)일 때의 발화와 비발화를 나타내었다.

Fig. 5에서 항온조내의 설정온도를 188°C로 유지하여 충전된 시료용기를 실험장치에 넣은 후 시료내의 온도가 서서히 상승하여 설정온도와 평행상태로 되어 발화가 일어나지 않았으며, Fig. 6은 189°C로 하여 실험을 행한 결과 14시간까지는 주위온도와 시료의 온도가 평행상태로 되었지만, 이후 시간이 지나면서 서서히 시료용기내의 열의 축적으로 인하여 상승하여 17

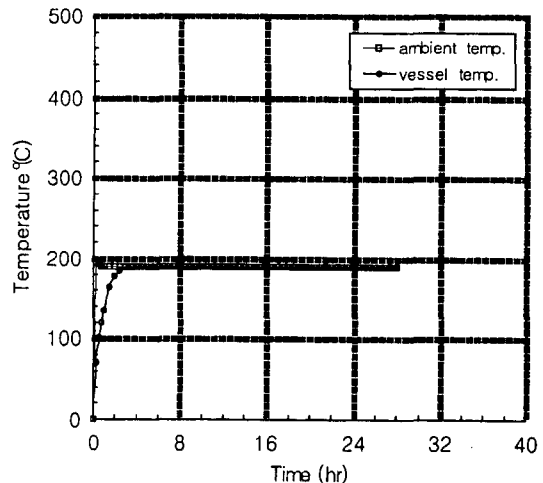


Fig. 5. Relation between time and temperature (vessel thickness : 5 cm, non-ignition temperature : 188 °C).

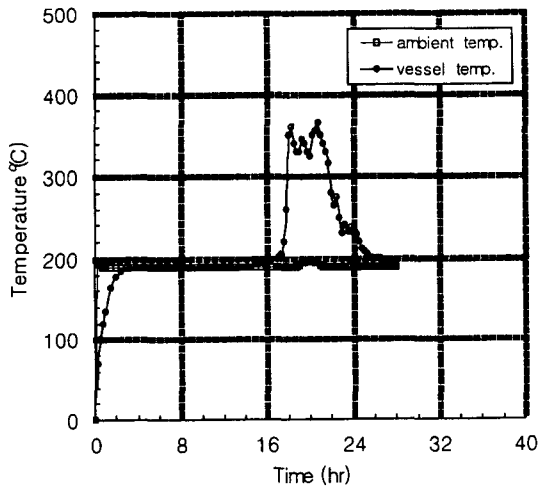


Fig. 6. Relation between time and temperature (vessel thickness : 5 cm, spontaneous ignition temperature : 189°C).

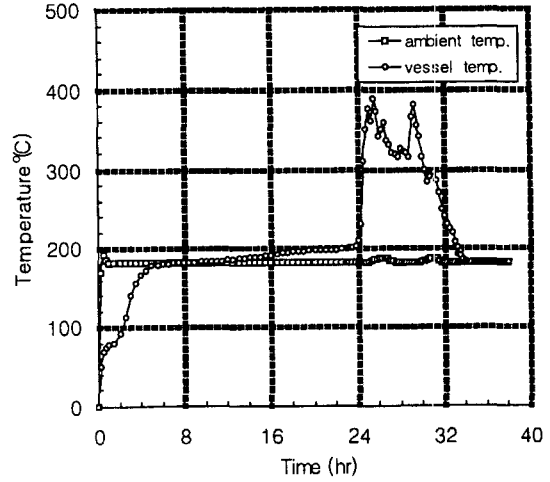


Fig. 8. Relation between time and temperature (vessel thickness : 7 cm, spontaneous ignition temperature : 181°C).

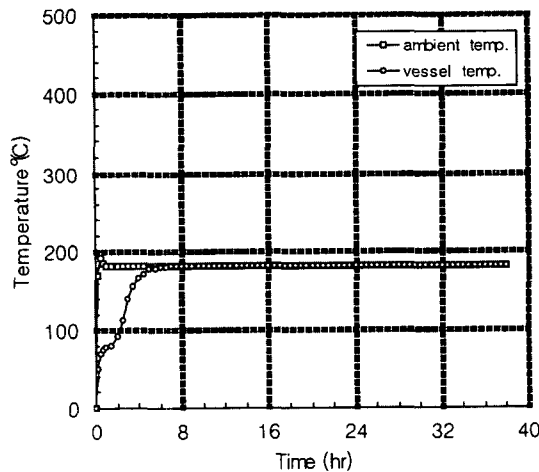


Fig. 7. Relation between time and temperature (vessel thickness : 7 cm, non-ignition temperature : 180°C).

시간 정도에서 시료내부의 온도가 급격하게 상승하여 발화가 일어났으며, 18시간 30분에서 시료내부의 온도가 약간 낮아지다가 다시 상승 후, 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 시료용기내의 중심에 삽입된 열전대 부근의 시료가 연소된 후 온도가 하강하다가 주위의 시료가 재연소 현상이 발생하는 것으로 생각된다. 따라서 중용기의 경우 발화한계온도는 188.5°C임을 알 수 있다.

Fig. 7과 8에는 대용기(20 cm×20 cm×7 cm)일 때의

결과를 나타내었다.

Fig. 7은 180°C에서 비발화로 되었으며, Fig. 8은 181°C에서 10시간이 경과할 때 주위온도보다 시료용기내의 온도가 서서히 상승하게되어 24시간이 되었을 때 시료내부의 온도가 210°C로 상승되어 발화가 일어났으며, 연소의 지속시간도 10시간 정도가 소요되었다. 따라서 대용기의 발화한계온도는 180.5°C임을 알 수 있다.

Fig. 4, 6, 8에서 알 수 있는 바와 같이 용기의 크기가 커짐에 따라 발화유도시간과 시료중심의 최고온도에 도달하는 시간이 길어지고 있다. 이는 시료 층의 두께가 두꺼울수록 시료의 표면에서 중심까지의 열 전달이 어렵기 때문이다. 그러나 메셀로스의 자연발화에 대한 실험결과 시료용기가 클수록 열의 축적이 용이하여 발화한계온도가 낮아지므로 많은 양의 HPMC를 제조 후 저장 또는 수송 중에는 자연발화의 위험성이 대단히 높으므로 온도변화에 대한 자연발화의 예방대책이 철저하게 이루어져야 한다. 특히 용기가 큰 silo 등에서는 자연발화온도는 더 낮아질 수 있으므로 주의하여야 한다.

4.2 걸보기 활성화에너지

시료용기의 크기 변화에 따라서 구한 발화한계온도와 Frank-Kamenetskii Parameter의 식으로부터 얻어지는 식 (2)에서 걸보기 활성화에너지를 구할 수 있다.

식 (2)에서 $\ln \frac{QA_0E}{KR}$ 와 $\frac{E}{R}$ 는 언제나 상수가 되므로, $\ln \frac{\delta_c T_c^2}{a^2}$ 을 $\frac{1}{T_c}$ 에 대하여 도시하면 Fig. 9에서와 같이 직선이 얻어진다. 또한 발화와 비발화를 나타내는 실험 결과도 동시에 나타내었으며, 이 결과를 최소자승법으로 정리하면 다음의 식을 얻을 수 있고, 이 때의 상관계수는 -0.935 가 되었다.

$$\ln \frac{\delta_c T_c^2}{a^2} = 63.12 - 20.11 \times 10^3 \times \frac{1}{T_c} \quad (3)$$

식 (3)으로부터

$$\frac{E}{R} = 20.11 \times 10^3 [K] \quad (4)$$

가 얻어지고 겉보기 활성화에너지

$$E = 39.96 [Kcal/mol] \quad (5)$$

을 구하였다.

4.3 운상발화온도

21%의 산소농도 하에서 분체를 관 내부에 분산시켰을 경우에 있어서 HPMC의 시료량에 따라 측정된 발화온도를 Fig. 10에 나타내었으며, 시료량이 0.9 g일 때 가장 낮은 발화온도를 나타내었다. 따라서 공기중에서의 HPMC의 최저운상발화온도는 364°C로 구하여졌다.

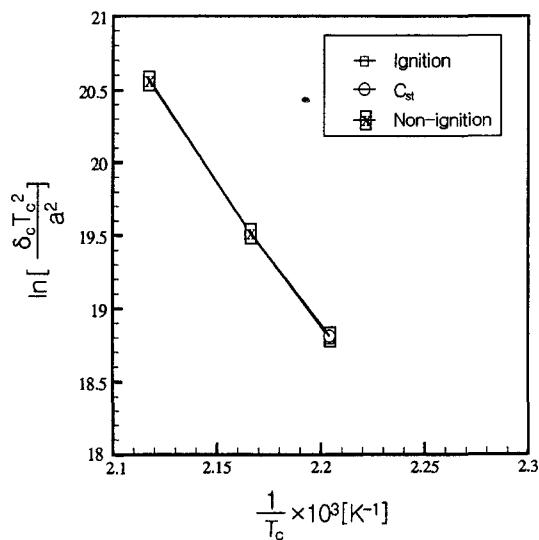


Fig. 9. Determination of activation energy.

또한 분진의 이송, 저장 중에 있어서 한계산소농도를 알아보기 위하여 시험장치와 시료분사시의 산소농도를 변화시켜 시료량에 따른 발화온도의 관계를 구하였으며, 이를 Fig. 11에 나타내었다. Fig. 11에서 알 수 있는 바와 같이 산소농도가 15% 이상에서는 시료량이 증가함에 따라서 발화한계농도가 낮아지는 경향을 나타내었으나, 산소의 농도가 12%에서는 시료의 량이

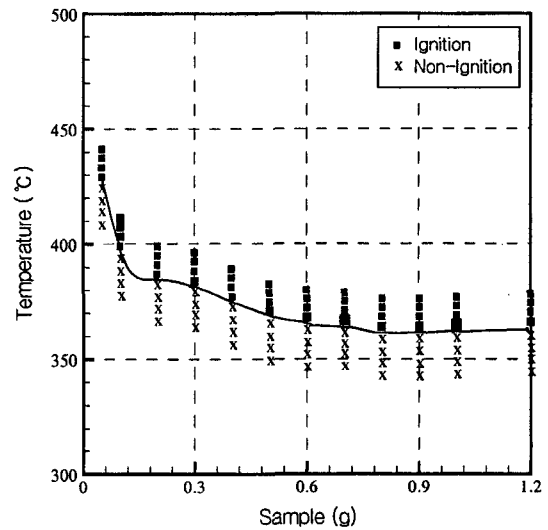


Fig. 10. Dust cloud spontaneous ignition temperature with the change of sample (oxygen concentration : 21%).

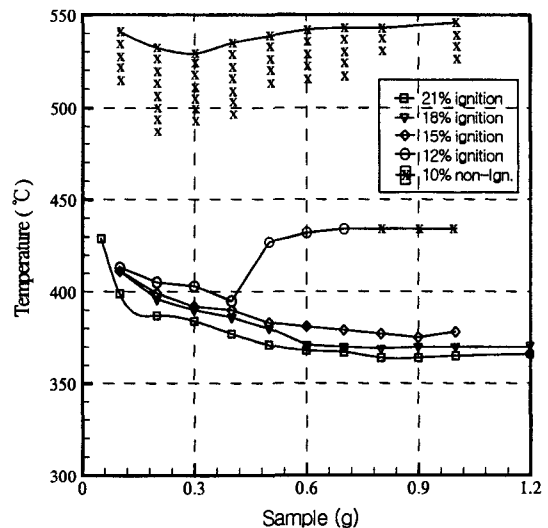


Fig. 11. Dust cloud spontaneous ignition temperature with the change of oxygen concentration.

0.4 g까지는 발화온도가 낮아졌지만 이후 농도에서는 발화온도가 높아지다가 시료량이 0.8 g 이상에서 발화가 일어나지 않았다. 그리고 산소농도를 10%로 하였을 때는 장치내의 온도를 540°C까지 상승시켜 실험을 행하였지만 발화가 일어나지 않았다. 따라서 산소농도가 10%이하에서는 높은 온도 하에서도 발화의 위험성이 없는 것으로 발화한계산소농도를 구할 수 있었으며, 분체 이송중의 주위의 열에 의해 화재·폭발의 발생 가능성을 판단하는 자료로 이용할 수 있다.

5. 결 론

Hydroxy Propyl Methyl Cellulose(HPMC)를 사용하여 자연발화에 대한 실험을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 시료를 용기내에 충전했을 경우 용기의 크기가 클수록 발화한계온도는 낮아졌으며, 소용기의 경우 199.5°C, 중용기 188.5°C 및 대용기 180.5°C로 구하여졌다.

2) Frank-Kamenetskii's의 열발화 방정식으로부터 결보기활성화 에너지를 구한 결과 39.96 kcal/mol을 얻었다.

3) 운상상태에서의 발화온도는 21%의 산소농도하에서 최저발화온도 364°C를 구하였다.

4) 실험결과 HPMC의 한계산소농도 10%임을 알 수 있었다.

기호설명

A_0 : pre-exponential factor of Arrhenius equation
[-]

a : half thickness of sample vessel [cm]
 E : activation energy of reaction [cal/mol]
 K : heat conductivity of body [cal/cm.s.k]
 Q : heat of reaction per unit mass [cal/g]
 R : universal gas constant [cal/g.mol]
 T_0 : ambient average temperature [k]
 T_c : critical spontaneous ignition temperature [k]

참고문헌

1. 北川撤三, “化學安全工學”, 日刊工業新聞社, pp.11-26 (1971).
2. 武田久弘, 秋田一雄, “炭素粉末の自然發火に關する研究”, 安全工學, Vol. 14, No. 3, pp.131-135(1975).
3. 坂口義孝, 上原陽一, “霧圍氣溫度 動の活性炭の限界發火溫度に及ぼす影響”, 安全工學, Vol. 27, No. 2, pp.70-75(1975).
4. 최재욱, 목연수, 옥 곤, 사공성호, “도장폐기물의 자연발화에 관한 연구”, 한국산업안전학회지, Vol. 14, No. 2, pp.90-96(1999).
5. Frank-Kamenetskii, D.A., “Diffusion and Heat Transfer in Chemical Kinetics”, 2nd ed., Trans by Appleton, Pleunm Press, pp.5-36(1969).
6. Norbert Jaeger, Richard Siwck, “Prevent Explosions of Combustible Dust”, Chem. Eng. Prog, pp.25-37(1999).